

CdO and ThO₂-free optical glass having a refractive index of 1.75-1.82 and an Abbe number of 37-48

Publication number: DE3102690
Publication date: 1982-08-26
Inventor: MENNEMANN KARL DR (DE); GEILER VOLKMAR (DE)
Applicant: SCHOTT GLASWERKE (DE)
Classification:
- International: C03C3/068; C03C3/074; C03C3/155; C03C3/062;
C03C3/12; (IPC1-7): C03C3/14; C03C3/08; C03C3/10;
C03C3/30
- European: C03C3/068; C03C3/074; C03C3/155
Application number: DE19813102690 19810128
Priority number(s): DE19813102690 19810128

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3102690

The novel optical glass has the optical properties $n_d = 1.75-1.82$ and $\nu_d = 37-48$ and comprises (in % by weight): 26-34 of B₂O₃, 30-43 of La₂O₃, 2-12 of Y₂O₃, 5.2-11 of Nb₂O₅ and 2-18 of ZnO, where La₂O₃ + Y₂O₃ must be 38-46 % by weight. Its advantages are that it contains no cadmium oxide or thorium oxide and has excellent devitrification stability.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 31 02 690 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:

C03C3/14

C 03 C 3/30

C 03 C 3/08

C 03 C 3/10

②① Aktenzeichen:

P 31 02 690.7

②② Anmeldetag:

28. 1. 81

④③ Offenlegungstag:

26. 8. 82

⑦① Anmelder:

Schott Glaswerke, 6500 Mainz, DE

⑦② Erfinder:

Mennemann, Karl, Dr., 6204 Taunusstein, DE; Geiler,
Volkmar, 6500 Mainz, DE

DE 3102690 A1

⑤④ **CdO- und ThO₂-freies optisches Glas mit einem Brechwert von 1,75 - 1,82 und einem Abbe-Wert von 37 - 48**

Das neue optische Glas hat die optische Lage
 $n_d = 1,75-1,82$ und $v_d = 37-48$ und besteht aus (in Gew.%):
26-34 B₂O₃, 30-43 La₂O₃, 2-12 Y₂O₃, 5,2-11 Nb₂O₅ und 2-18
ZnO, wobei La₂O₃ + Y₂O₃ 38-46 Gew.% betragen müssen.
Seine Vorteile liegen darin, daß es kein Cadmiumoxid oder
Thoriumoxid enthält und eine ausgezeichnete Entglasungs-
stabilität aufweist.
(31 02 690)

DE 3102690 A1

JENAER GLASWERK
 SCHOTT & GEN.
 Hattenbergstr. 10
 6500 Mainz

CdO- und ThO₂-freies optisches Glas mit einem Brechwert
 von 1,75 - 1,82 und einem Abbe-Wert von 37 - 48

Patentansprüche:

- ①. CdO- und ThO₂-freies optisches Glas mit den optischen Werten
 nd 1,75 - 1,82 und $v_d = 37 - 48$, gekennzeichnet durch folgende
 Zusammensetzung:

B ₂ O ₃	26,0	-	34,0 Gew.-%	
La ₂ O ₃	30,0	-	43,0 Gew.-%	
Y ₂ O ₃	2,0	-	12,0 Gew.-%	La ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ = 38-46 Gew.-%
Nb ₂ O ₅	5,2	-	11,0 Gew.-%	
ZnO	2,0	-	18,0 Gew.-%	

2. Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätz-
 lich 0 - 9,0 Gew.-% ZrO₂ enthält.

3. Glas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:

B_2O_3	30,0	-	34,0	Gew.-%
La_2O_3	35,0	-	39,0	Gew.-%
Y_2O_3	2,0	-	8,0	Gew.-%
Nb_2O_5	6,0	-	9,0	Gew.-%
ZnO	6,0	-	9,0	Gew.-%
ZrO_2	4,0	-	8,0	Gew.-%.

4. Glas nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 7,0 Gew.-% SiO_2 und
0 - 7,0 Gew.-% Al_2O_3 enthält,

wobei $B_2O_3 + SiO_2 + Al_2O_3 = 28 - 38$ Gew.-%.

5. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 8,0 Gew.-% PbO enthält.

6. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 8,0 Gew.-% TiO_2 enthält.

7. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 7,0 Gew.-% MgO
0 - 8,0 Gew.-% CaO
0 - 11,0 Gew.-% BaO
0 - 10,0 Gew.-% SrO enthält

wobei $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 16 \text{ Gew.-%}$.

8. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 5 Gew.-% WO_3 enthält.

9. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 8 Gew.-% Gd_2O_3 enthält

wobei $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 = 38 - 46 \text{ Gew.-%}$.

10. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 4 Gew.-% Ta_2O_5 enthält.

11. Glas nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

0 - 2 Gew.-% Li_2O

0 - 2 Gew.-% Na_2O $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 2 \text{ Gew.-%}$

0 - 2 Gew.-% K_2O

enthält.

Beschreibung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Gläser der optischen Lage $n_d = 1,75 - 1,82$ und $v_d = 37 - 48$ frei von den giftigen Oxiden des Cadmium und Thoriums kostengünstig herzustellen, wobei auf teures Ta_2O_5 verzichtet werden kann und dennoch eine ausgezeichnete Entglasungsstabilität erreicht wird.

In der GB-PS 953 480 sind Glasrezepturen im Glassystem $B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3$ beschrieben, die es jedoch nur erlauben, Gläser mit einem Brechungsindex bis $n_d = 1,775$ herzustellen, selbst bei Zusatz von Ta_2O_5 , ZrO_2 , CdO , Nb_2O_5 .

Gläser ähnlicher optischer Lage wie die der vorliegenden Erfindung werden z.B. beschrieben in der DE-AS 1 421 892, jedoch enthalten diese Gläser teures Ta_2O_5 und darüber hinaus zusätzlich giftiges CdO .

In der DE-OS 22 59 122 werden optische Gläser im System $B_2O_3 - La_2O_3 - Gd_2O_3 - Ta_2O_5$ mit ähnlich optischer Lage beschrieben, die jedoch wegen ihres relativ hohen Tantaloxidgehalts sehr teuer sind und daher für die Massenproduktion ausscheiden.

Ähnliches trifft für die Gläser gemäß der JP-OS 74 21 408 zu, die außerdem nicht die Forderung nach guter Entglasungsstabilität erfüllen.

Die DE-OS 26 52 747 beschreibt ebenfalls Gläser in dem beanspruchten System, die jedoch den Nachteil haben, daß mit ihnen keine ausreichend hohe Abbe-Zahl erreicht werden kann.

Von den Gläsern nach JP-OS 77 85 210 unterscheidet sich der Anmeldungsgegenstand durch einen höheren Nb_2O_5 -Gehalt, der wesentlich zur Kristallisationsstabilität beiträgt.

28.01.81

3102690

-5-

Im Gegensatz zu diesen bekannten Rezepturen lassen sich gemäß der Erfindung Gläser hoher Entglasungsstabilität der optischen Lage $n_d = 1,75 - 1,82$ und $v_d = 37 - 48$ im Glas-system $B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 - ZnO$ herstellen.

Der Anmeldungsgegenstand ist gekennzeichnet durch folgenden Zusammensetzungsbereich:

B_2O_3	26	-	34 Gew.-%
La_2O_3	30	-	43 Gew.-%
Y_2O_3	2	-	12 Gew.-%
Nb_2O_5	5,2	-	11 Gew.-%
ZnO	2	-	18 Gew.-%.

Wahlweise können zugesetzt werden:

SiO_2	0	-	7 Gew.-%
Al_2O_3	0	-	7 Gew.-%
Li_2O	0	-	2 Gew.-%
Na_2O	0	-	2 Gew.-%
K_2O	0	-	2 Gew.-%
MgO	0	-	7 Gew.-%
CaO	0	-	8 Gew.-%
BaO	0	-	11 Gew.-%
SrO	0	-	10 Gew.-%
PbO	0	-	8 Gew.-%
TiO_2	0	-	8 Gew.-%
ZrO_2	0	-	9 Gew.-%
Gd_2O_3	8	-	8 Gew.-%
WO_3	0	-	5 Gew.-%
Ta_2O_5	0	-	4 Gew.-%

Als bedeutsam erweist sich der Anteil der SE-Oxide ($La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3$), der zwischen 38 und 46 Gew.-% liegen soll,

sowie die gleichzeitige Anwesenheit von La_2O_3 und Y_2O_3 ; hierbei muß der Anteil des $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 2$ Gew.% sein, um einen genügenden Stabilisierungseffekt zu erzielen, andererseits sollte er 12 Gew.% nicht überschreiten, da sich dann der günstige stabilisierende Effekt in sein Gegenteil verkehrt.

Als weitere essentielle Komponente unterstützt das Nb_2O_5 das B_2O_3 als Glasbildner und sorgt darüber hinaus für einen genügend hohen Brechwert.

ZnO erweist sich als in besonderem Maße geeignet, dieses Glas gegen Entglasung zu schützen.

Dieser Grundsynthese können je nach Bedarf SiO_2 und/oder Al_2O_3 in Anteilen < 7 Gew.% zugesetzt werden; auch sind Alkalioxide ≤ 2 Gew.% erlaubt, ferner Erdalkalioxide ≤ 16 Gew.%.

ZrO_2 erweist sich bis zu 9 Gew.% als nützlich; zum einen wirkt es brechwerterhöhend, zum anderen verbessert es die chemische Resistenz. PbO , TiO_2 , WO_3 dienen zur Brechwertkorrektur; auf Ta_2O_5 kann ganz verzichtet werden, sein Zusatz ist jedoch erlaubt.

Die Gläser gemäß den Ansprüchen 3 bis 11 zeichnen sich durch eine besonders hohe Entglasungsstabilität aus.

Gläser entsprechend dieser Erfindung werden folgendermaßen hergestellt: als Rohstoffe werden die entsprechenden Oxide, Nitrate, Carbonate benutzt; diese werden gemäß dem Rezept abgewogen, und ein kleiner Anteil Läutermittel, wie z.B. As_2O_3 wird zugesetzt. Dieses Glasgemenge wird gut gemischt in einen auf $1200^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ erhitzten Platintiegel gegeben und bei dieser Temperatur geschmolzen. Nach dem Läutern wird

28.01.81

3102690

-7-

das Glas mittels Rührer gut homogenisiert, bis zur Gußtemperatur von ca. 1000 - 1100°C abgerührt und in eine Eisenform gegossen.

Schmelzbeispiel:

Gemengesatz für 200 kg Glas

	Gew. %	Rohstoffe	Einwaage in kg
SiO ₂	6,40	Sipur	
B ₂ O ₃	26,80	H ₃ BO ₃	12,82
CaO	1,00	CaCO ₃	94,87
ZnO	7,80	ZnO	3,58
ZrO ₂	5,60	ZrO ₂	15,66
Nb ₂ O ₅	6,90	Nb ₂ O ₅	11,24
La ₂ O ₃	42,20	La ₂ O ₃	13,81
Y ₂ O ₃	3,30	Y ₂ O ₃	84,57
As ₂ O ₃	0,10	As ₂ O ₃	6,66
			0,20

Die Tabelle I gibt Zusammensetzungen von Gläsern gemäß der Erfindung und ihre optischen Daten wieder.

3102690

3102690

Tabelle I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B ₂ O ₃	26,5	29,8	26,8	30,3	33,8	30,0	31,8	33,6	30,8	29,8	32,7	29,8
SiO ₂	1,5	-	6,4	-	-	-	-	4,2	-	-	1,3	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	5,5	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,1
CaO	1,9	1,0	1,0	7,2	-	-	-	-	-	1,2	0,6	-
SrO	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,7
BaO	7,6	3,3	-	-	-	-	-	-	-	3,2	10,6	-
ZnO	3,5	16,8	7,8	8,7	7,6	8,4	8,0	8,0	9,4	10,2	2,4	3,5
PbO	3,3	-	-	-	-	7,8	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	1,6	-	-	-	-	-	2,2	-	7,8	-	0,8	-
ZrO ₂	6,4	2,5	5,6	4,0	7,0	6,4	6,8	8,4	2,4	4,1	5,4	4,6
Nb ₂ O ₅	7,4	6,6	6,9	7,0	10,7	5,9	7,5	5,5	5,2	5,5	7,0	6,7
La ₂ O ₃	35,6	33,8	42,2	30,3	37,8	31,5	37,8	35,7	35,4	36,2	35,7	33,0
Y ₂ O ₃	2,7	2,5	3,3	4,8	3,1	10,0	3,9	4,5	3,5	3,1	2,2	6,6
Cd ₂ O ₃	-	3,7	-	7,7	-	-	-	-	-	-	1,3	-
							Li ₂ O 0,5 Na ₂ O 0,5 K ₂ O 1,0			WO ₃ 5,0 Ta ₂ O ₅ 1,8		
nd	1,8090	1,7750	1,7779	1,7770	1,7890	1,7972	1,7960	1,7561	1,7913	1,7851	1,7662	1,7602
vd	40,9	44,9	45,2	45,4	42,5	42,1	41,5	46,2	37,9	43,3	45,0	46,0